

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

U.S. PTO  
09/698219  
10/30/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年10月28日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第306256号

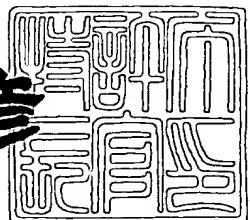
出願人  
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

2000年 6月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3044955

【書類名】 特許願

【整理番号】 11444

【提出日】 平成11年10月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-5-5-563

【氏名】 小林 太一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市上水本町3-16-15-102

【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素樹脂の表面処理方法及び積層体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂表面に空気中でコロナ放電処理を施した後、熱処理を施すことを特徴とするフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項2】 热処理を80～300℃、5～60分間の条件下で行う請求項1記載のフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項3】 フッ素樹脂がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体である請求項1又は2記載のフッ素樹脂の表面処理方法。

【請求項4】 フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが直接接合している積層体を製造するに際し、請求項1乃至3のいずれか1項記載の方法で処理されたフッ素樹脂表面に架橋型弾性接着体を貼り合わせ、一体化することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項5】 架橋型弾性接着体をフッ素樹脂と貼り合わせた後、架橋させるようにした請求項4記載の積層体の製造方法。

【請求項6】 架橋型弾性接着体をラジカル開始剤により架橋させる請求項4又は5記載の積層体の製造方法。

【請求項7】 架橋型弾性接着体がエチレン-酢酸ビニル共重合体を主成分とするものである請求項4乃至6のいずれか1項記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体等の架橋型弾性接着体とが直接接合している部分を少なくとも一部に有する、建築物等の窓材や主に屋外の電気部材などに用いられる積層体の製造方法に関し、更に詳述すると、上記積層体用のフッ素樹脂の表面に安価にかつ確実に接着性を付与することができる処理方法と、この処理方法で処理されたフッ素樹脂を使用する積層体の製造方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

フッ素樹脂とエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)等の架橋型弹性接着体とを直接接合してなる積層体は、建材表面や太陽電池などと貼り合わせ、表面保護、防汚性の付与、封止などに用いられている。

## 【0003】

この場合、フッ素樹脂と架橋型弹性接着体との間の接着性能には、貯蔵安定性の他、使用環境上、架橋接着後の耐熱性、耐紫外線性などの耐候性が必要とされている。

## 【0004】

ところで、上記フッ素樹脂に対しては、架橋型弹性接着体との接着性を強固なものとするために、通常、接合前に表面処理を施しており、表面処理方法としては、例えば、ナトリウム処理、サンドブラスト処理、火炎処理、コロナ処理、低圧プラズマ処理、スパッタエッチング処理、放射線照射処理等が知られている。特にコロナ処理は、フッ素樹脂に対して窒素ガス雰囲気中で処理を行う方法で、フッ素樹脂表面に種々の官能基を生成させることができるので、良好な接着性を付与できることが知られている。

## 【0005】

しかしながら、コロナ処理は、大量の窒素ガスを必要とする等の問題点を有しております、コストの削減が求められている。

## 【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の架橋型弹性接着体に直接強固に接合し得る接着性の付与されたフッ素樹脂を安価かつ確実に得ることができるフッ素樹脂の表面処理方法及びこの方法で処理されたフッ素樹脂を使用した積層体の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素樹脂を空气中でコロナ放電処理した後、熱処理を行うことによって架橋型弹性接着体との接着性が向上し得ること、更に、この処理されたフッ素樹脂を使用し、これにエ

チレン-酢酸ビニル共重合体等の架橋型弹性接着体を直接貼り合わせ、一体化することにより、フッ素樹脂と上記架橋型弹性接着体とが強固に接合し、防汚性、高透明性、封止性等の種々の性能が求められる積層体を安価かつ確実に製造できることを知見し、本発明をなすに至った。

## 【0008】

従って、本発明は、フッ素樹脂表面に空気中でコロナ放電処理を施した後、熱処理を施すことを特徴とするフッ素樹脂の表面処理方法、及びフッ素樹脂と架橋型弹性接着体とが直接接合している積層体を製造するに際し、上記処理されたフッ素樹脂表面に架橋型弹性接着体を貼り合わせ、一体化することを特徴とする積層体の製造方法を提供する。

## 【0009】

以下、本発明につき更に詳しく説明すると、まず、本発明の第1発明であるフッ素樹脂の表面処理方法は、架橋型弹性接着体と強固に接着できるフッ素樹脂の処理方法である。

## 【0010】

ここで、本発明の方法で処理するフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリフッ化ビニル（P V F）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）などが挙げられ、積層体の使用用途に応じて種々選定し得る。

## 【0011】

本発明において、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体は、熱可塑性で、成形加工性、耐熱性、耐薬品性、電気特性（誘電特性）、非粘着性、耐摩擦性、カットスルー抵抗、耐放射性抵抗性、紫外線透過性、赤外線吸収性及びこれらの各特性のバランスに優れているため好適に使用でき、例えば屋外で用いられる電気部材の表面材として好適である。

【0012】

本発明の処理方法は、上記フッ素樹脂に、まずコロナ放電処理を施すが、コロナ放電処理は、通常の空気中で処理を行うコロナ処理装置をそのまま使用することができ、窒素ガスではなく、空気を使用して処理する。

【0013】

空気中でコロナ放電を行う方法としては、できる限り均一に処理を行うために、放電部に空気を吹き付け、新鮮な空気が随時送られるように処理を行うことが望ましいが、特に制限されるものではない。

【0014】

本発明において、コロナ放電を施したフッ素樹脂に対しては、更に熱処理を行う。これにより、後述する架橋型弾性接着体との接着性が確実に付与される。

【0015】

本発明の熱処理の条件は、特に制限されるものではないが、公知の装置、例えば、精密オーブン、乾燥炉、赤外線ランプなどの装置を用いて、80～300℃、特に100～180℃で、5～60分間、特に10～30分間処理を行うことが推奨される。

【0016】

以上のようにして処理されたフッ素樹脂は、架橋型弾性接着体との接着性が向上する上、コロナ処理は空気を使用して行うので、安価に行うことができる。

【0017】

次に、本発明の第2発明は、上記本発明の表面処理方法にて処理されたフッ素樹脂に架橋型弾性接着体を直接接合するものである。

【0018】

ここで、架橋型弾性接着体を得るには、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物を好適に使用することができ、酢酸ビニル含量が5～50質量%、特に10～45質量%のものを好適に使用することができる。

【0019】

上記共重合体組成物を封止材として用いる場合、シート状などの形態で用いることができるが、フッ素樹脂に貼り合わせた後、これを架橋させ、フッ素樹脂と

一体化することが好ましい。従って、この架橋型弾性接着体組成物としては、有機過酸化物及び／又は光増感剤を配合した熱及び／又は光硬化性の架橋型弾性接着体組成物を挙げることができ、この組成物には、更に接着性の点からアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、アリル基含有化合物、シランカップリング剤、エポキシ基含有化合物、炭化水素樹脂などを配合することができる。

## 【0020】

例えば、上記エチレンー酢酸ビニル共重合体の熱硬化のためには有機過酸化物を添加することができ、有機過酸化物としては、70℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであればいずれのものも使用可能であるが、半減期10時間の分解温度が50℃以上のものが好ましい。

## 【0021】

使用可能な有機過酸化物としては、例えば2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルパーオキシベンズエート、t-ブチルパーオキシアセテート、メチルエチルケトンパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキシル-2, 5-ビスパーオキシベンゾエート、ブチルハイドロパーオキサイド、p-メタンハイドロパーオキサイド、p-クロルベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ヒドロキシヘプチルパーオキサイド、クロルヘキサノンパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオクトエート、サクシニックアシッドパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、m-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベン

ゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。有機過酸化物としては、これらのうちの少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、通常、前記共重合体100質量部に対し0.1~10質量部添加して用いることができる。

## 【0022】

エチレン-酢酸ビニル共重合体の光硬化のために光増感剤を添加する場合、光増感剤としてはラジカル光重合開始剤が好適に用いられる。ラジカル光重合開始剤のうち、水素引き抜き型開始剤として、例えばベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチル-4-(ジエチルアミノ)-ベンゾエート等が用いられる。また、ラジカル光重合開始剤のうち、分子内開裂型開始剤として、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタールなど、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン型として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトン、アルキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノンなど、また $\alpha$ -アミノアルキルフェノン型として、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1など、またアシルフォスフィンオキサイドなどが用いられる。光増感剤としては、これらのうち少なくとも1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、前記共重合体100質量部に対し0.1~10質量部添加して用いることができる。

## 【0023】

なお、上記光増感剤に加え、必要により、上記した有機過酸化物を配合してもよく、これによって光硬化と共に熱硬化を併用することができる。

## 【0024】

更に、上述したように、前記共重合体にアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、アリル基含有化合物のうちの少なくとも1種を添加することができる。この目的に供されるアクリロキシ基、メタクリロキシ基含有化合物としては、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体、例えばそのエステルを用いるこ

とができる。エステルのアルコール残基としては、メチル基、エチル基、ドデシル基、ステアリル基、ラウリル基のような炭素数1～24、特に1～18のアルキル基のほかに、シクロヘキシル基等の炭素数3～6のシクロアルキル基や、デトラヒドロフルフリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基等のハロゲン置換、水酸基置換、アミノ基置換などの置換アルキル基（アルキル基の炭素数1～24、特に1～18）、グリシジル基などを挙げることができる。更に、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の多官能アルコールとのエステルも同様に用いることができる。

#### 【0025】

また、アリル基含有化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートなどを用いることができる。

#### 【0026】

なお、これら化合物は、1種を単独で又は2種以上を併用して使用できるが、その配合量は、前記共重合体100質量部に対し50質量部以下で十分であり、通常0.1～50質量部、特に0.5～20質量部とすることができる。

#### 【0027】

また、接着性を更に向上せしめる目的で、シランカップリング剤を配合することが好ましい。この目的に供されるシランカップリング剤としては、公知のもの、例えば、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらのシランカップリング剤の配合量は、上記共重合体100質量部に対し10質量部又はそれ以下で十分であり、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.0

1～5質量部とすることができます。

## 【0028】

また、エポキシシラン以外のエポキシ基含有化合物を接着促進剤として添加することもできる。このようなエポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリアス（2-ヒドロキシエチレン）イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェノールポリオキシエチレン（5モル）グリシジルエーテル、P-アルエーテル、フェノールフタリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジオ-フタル酸グリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基を含有したポリマーをアロイ化し、アルエーテル等が挙げられる。これらエポキシたものを用いることによっても同様の効果を得ることができる。添加基含有化合物は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、添加量は、上記共重合体100質量部に対し通常0～20質量部、特に0.1～20質量部で十分である。

## 【0029】

なおまた、エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対し、炭化水素樹脂を0～200質量部、好ましくは5～150質量部、より好ましくは10～100質量部添加してもよい。この炭化水素樹脂は、天然系樹脂、合成系樹脂のいずれでも差し支えない。

## 【0030】

天然樹脂系では、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンとしてはガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均化、重合、エステル化、金属塩化したものを使用することができる。テルペン系樹脂では $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンなどのテルペン樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーパル、シェラックを用いできる。一方、合成樹脂系では、石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂

、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂等を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

## 【0031】

以上の添加剤のほか、老化防止剤、染料、加工助剤、紫外線吸収剤等を添加してもよい。

## 【0032】

上記エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物は、前記共重合体、硬化剤（有機過酸化物及び／又は光増感剤）、シランカップリング剤、アクリロキシ基、メタクリロキシ基又はアリル基含有化合物等を所定量秤量し、ロールミルやニーダー等の混練り機で均一混合した後、カレンダーロール、T-ダイ押し出し機、インフレーション等の製膜装置により、希望の幅、膜厚に製膜することができる。

## 【0033】

ここで、膜厚については $1\sim1000\mu\text{m}$ とすることが好ましく、更に好ましくは $5\sim800\mu\text{m}$ である。

## 【0034】

このようにして製膜された組成物層は、前記コロナ放電処理されたフッ素樹脂と、例えば熱プレスによる貼り合わせ法などにより、貼り合わせて一体化することができる。この場合、エチレン-酢酸ビニル共重合体を熱硬化させる場合は、用いる有機過酸化物の種類に依存するが、 $70\sim170^\circ\text{C}$ 、特に $70\sim150^\circ\text{C}$ の温度範囲で $2\sim60$ 分、特に $5\sim30$ 分の加熱とすることが好ましい。硬化は $1\sim5000\text{kPa}$ 、好ましくは $10\sim2000\text{kPa}$ の加圧下で加熱を行うことが接着性の点で好ましい。一方、光硬化させる場合は、水銀ランプ等により紫外線を積層体に照射することにより硬化を行うことができる。また、硬化時間短縮や硬化度向上のために、予め積層体を $40\sim120^\circ\text{C}$ に加温しながら、これに紫外線を照射してもよい。

## 【0035】

なお、本発明の方法で得られた積層体は、例えば建築物等の窓材や主に屋外で

用いられる電気部材などとして使用されるが、この場合、この積層体の製造に際し、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体を直接接合する以外の工程は、常法によって行うことができる。

## 【0036】

## 【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

## 【0037】

## 【実施例、比較例】

フッ素樹脂フィルムとして下記のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体フィルム（ $100\mu m$ 厚）を用い、下記方法でコロナ放電処理後、熱処理を行った。

## 【0038】

フッ素樹脂フィルム

ダイキン工業（株）製、ネオフロンETFE EF-0100

コロナ放電処理

コロナ処理装置の放電電極（30cm幅）をアクリル樹脂製の容器で覆い、大気圧下、空気を10L／分で流した。タンデック社製HV05-2型電源を用い、コロナ出力250W、フィルムの移動速度1mm／分で処理した。

熱処理

熱処理装置ヤマト科学社製ファインオーブン（DF-61）を用い、コロナ処理が施されたETFEに対し、150℃、30分間の条件で熱処理を行った。

## 【0039】

次に、上記のようにコロナ放電処理したフッ素樹脂フィルムに対し、下記組成のエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物の膜（ $500\mu m$ ）を貼り合わせ、また、エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物の膜のフッ素樹脂を貼り合わせた面と反対側の面には、 $100\mu m$ 厚のポリエスチルフィルムを貼り合わせた。 $150^\circ C$ ，15分， $1000kPa$ で熱プレスし、上記膜を硬化、一体化させた。

## 【0040】

エチレン-酢酸ビニル共重合体組成物

ウルトラセン634*	100	質量部
トリアリルイソシアヌレート	2	
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.5	
1, 1-ビス(テブチルパーオキシ)		
3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン	2	

\* ウルトラセン634：東ソー(株) 製のエチレン-酢酸ビニル樹脂、

酢酸ビニル含有率26質量%

## 【0041】

得られた積層体の接着力を島津製作所製オートグラフ(AGS-100D)を使用して測定した。結果を表1に示す。なお、比較のため、フッ素樹脂フィルムに空气中でコロナ処理のみを施し、熱処理を施さない以外は上記と同様にして積層体を作成し、接着力を測定した。結果を表1に併記する。

## 【0042】

## 【表1】

	熱処理時間／分	接着力N／25mm
実施例	30	41
比較例	0	3

## 【0043】

## 【発明の効果】

本発明によれば、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが直接強固に接合した積層体を得るのに好適な接着性が付与されたフッ素樹脂の処理を安価かつ確実に行うことができ、また、本発明の方法によれば、接着性の良好な積層体を簡単かつ安価に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 フッ素樹脂表面に空気中でコロナ放電処理を施した後、これに熱処理を施すことを特徴とするフッ素樹脂の表面処理方法及び該表面処理が施されたフッ素樹脂を使用した積層体の製造方法を提供する。

【効果】 本発明によれば、フッ素樹脂と架橋型弾性接着体とが直接強固に接合した積層体を得るのに好適なフッ素樹脂の処理を安価かつ確実に行うことができ、また、本発明の方法によれば、上記積層体を簡単かつ安価に製造することができる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン